Aula 3

AMINOÁCIDOS

META

Introduzir o aluno ao estudo dos aminoácidos.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
Saber definir, classificar e dar o nome a um aminoácido.
Conhecer suas propriedades ácido-base.
Conhecer os métodos de separação dos aminoácidos.
Conhecer as reações dos aminoácidos e seus mecanismos.

PRÉ-REQUISITOS

Nomenclatura e função dos compostos Orgânicos. Estereoquímica e reações dos compostos orgânicos.

André Luís Bacelar Silva Barreiros
Marizeth Libório Barreiros

Olá, hoje vamos começar com o estudo dos aminoácidos. Os aminoácidos são ácidos carboxílicos que possuem uma função anima como podemos ver na figura 2. Uma ligação amida entre a função do ácido carboxílico de um aminoácido e o nitrogênio do grupo amino de outro aminoácido é chamada de ligação peptídica. Os aminoácidos se unem através de ligações peptídicas para formar os peptídeos e as proteínas.

Ligação peptídica

$H_3\overset{+}{N}CH(R)\overset{O}{\overset{\|}{C}}O^-$ $H_3\overset{+}{N}CH(R')\overset{O}{\overset{\|}{C}}O^-$ $H_3\overset{+}{N}CH(R)\overset{O}{\overset{\|}{C}}—NHCH(R')\overset{O}{\overset{\|}{C}}O^-$

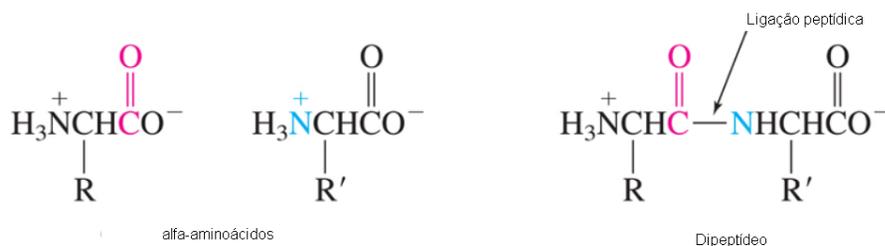
alfa-aminoácidos

Dipeptídeo

Figura 2 - Estrutura de alfa-aminoácidos.
Fonte: CAREY, F. A. Química Orgânica, v.2, 7ª. Ed, 2011, pg.1135.

Uma molécula formada pela união de dois aminoácidos através de uma ligação peptídica é chamada de dipeptídeo. Um tripeptídeo é formado por três aminoácidos unidos por ligações peptídicas, e um tetrapeptídeo tem quatro aminoácidos e assim por diante. Os peptídeos com mais de 30 a 50 aminoácidos são polipeptídeos. As proteínas são polipeptídeos que têm alguma função biológica. Os peptídeos e as proteínas são polímeros de aminoácidos unidos por uma ligação amida.

CLASSIFICAÇÃO E NOMENCLATURA DOS AMINOÁCIDODOS

Os aminoácidos são classificados de acordo com a localização do grupo amino na cadeia carbônica que contém a função ácido arboxílico em α, β, γ e assim por diante (Figura 3). A forma mais importante dos aminoácidos, são os α-aminoácidos, os quais são constituintes das proteínas e dos peptídeos.

alfa-aminoácido (Ácido 1-aminociclopropanocarboxílico)

$$H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2CO_2^-$$
β α

beta-aminoácido (Ácido 3-aminopropanóico)

$$H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_2CO_2^-$$
γ β α

gama-aminoácido (Ácido 4-aminobutanóico)

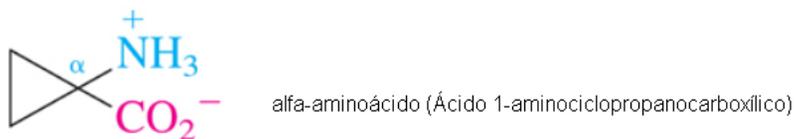



Figura 3 - Estrutura de α, β e γ aminoácidos.
Fonte: CAREY, F. A. Química Orgânica, v.2, 7ª. Ed, 2011, pg.1136.

Embora sejam conhecidos mais de 700 aminoácidos naturais diferentes, apenas o grupo de 20 aminoácidos chamados de aminoácidos padrões, listados na tabela, merece atenção especial.

Tabela 1 – Os 20 aminoácidos mais comuns de ocorrência natural. Todos os aminoácidos são mostrados na forma que predominam no pH (7,3)

Name and abbreviation	Structural formula*	Electrostatic potential map	Name and abbreviation	Structural formula*	Electrostatic potential map
Amino acids with nonpolar side chains					
Glycine Gly (G)			Methionine† Met (M)		
Alanine Ala (A)			Proline Pro (P)		
Valine† Val (V)			Phenylalanine† Phe (F)		
Leucine† Leu (L)			Tryptophan† Trp (W)		
			Amino acids with polar but nonionized side chains		
Isoleucine† Ile (I)			Asparagine Asn (N)		

—Continued

*All amino acids are shown in the form present in greatest concentration at pH 7.
†An essential amino acid, which must be present in the diet of animals to ensure normal growth.

Name and abbreviation	Structural formula*	Electrostatic potential map
Amino acids with polar but nonionized side chains (*continued*)		
Glutamine Gln (N)		
Serine Ser (S)		
Threonine Thr (T)		
Tyrosine Tyr (Y)		
Cysteine Cys (C)		
Amino acids with acidic side chains		
Aspartic acid Asp (D)		
Glutamic acid Glu (E)		
Amino acids with basic side chains		
Lysine Lys (K)		
Arginine† Arg (R)		
Histidine† His (H)		

*All amino acids are shown in the form present in greatest concentration at pH 7.
†An essential amino acid, which must be present in the diet of animals to ensure normal growth.

Todos são α-aminoácidos e contêm uma função amina primária, com exceção da prolina, uma amina secundária onde o nitrogênio amínico está incorporado em um anel de 5 membros. Todos eles possuem um grupo carboxil e um grupo amino ligados ao mesmo átomo de carbono (o carbono α).

Os aminoácidos podem ser divididos em essenciais e os não essenciais; os aminoácidos essenciais são aqueles que os seres humanos não são capazes de sintetizar ou sintetizam em quantidades insuficientes para suprir as necessidades, portanto, devem ser obtidos pela dieta. Os aminoácidos essenciais são: valina, leucina, isoleucina, treonina, metionina, lisina, triptofano, fenilalanina, histidina e arginina, sendo que estes dois últimos só são essenciais na infância. Os aminoácidos não essenciais são aqueles que podemos sintetizar. Encontramos aminoácidos nas proteínas de alguns alimentos, como carnes vermelhas, frango, peixes, ovos, queijos, proteínas da soja, feijão, lentilha, amêndoas, amendoim, castanha do Pará, aveia, granola, arroz.

O nome sistemático dos aminoácidos é obtido de acordo com as regras da IUPAC para ácidos carboxílicos que vocês estudaram em Fundamentos de Química Orgânica, como os exemplos da figura 3. Todos os aminoácidos possuem nomes simples ou comuns, em alguns casos derivados da fonte da qual eles foram inicialmente isolados. Como por exemplo, a asparagina foi encontrada no aspargo, e o glutamato no glúten de trigo; a tirosina foi primeiramente isolada do queijo (derivado do grego *tyros*, “queijo”); a glicina recebeu seu nome por seu gosto doce (do grego *glycos*, “doce”); tirosina e triptofano (do inglês *tyrosine, twiptophan*).

Os aminoácidos podem ser classificados de acordo com a polaridade da cadeia lateral em: apolares, polares neutros e polares carregados. Fazem parte dos apolares: alanina, valina, glicina, prolina, leucina, isoleucina, metionina, fenilalanina e triptofano. Os polares neutros são: serina, treonina, aspargina, glutanina, tirosina, histidina e cisteína. No grupo dos polares garregados estão: aspartato, glutamato, lisina e arginina.

ESTEREOQUÍMICA DOS AMINOÁCIDOS

Dos 20 aminoácidos, a glicina, é o único que é aquiral. Todos os outros 19 são quirais, consequentemente são possíveis dois enantiômeros de cada um, mais a natureza usa apenas um para sintetizar as proteínas. Todos os aminoácidos naturais são L, ao contrário dos carboidratos que são D. As designações D e L indicam a configuração do carbono α e são atribuídas da mesma forma que nos carboidratos que vocês acabaram de estudar. Assim, um aminoácido que tem em uma projeção de Fischer o grupo amino para esquerda é L, enquanto o que tem o grupo amino para direita é D conforme mostrado na figura 4.

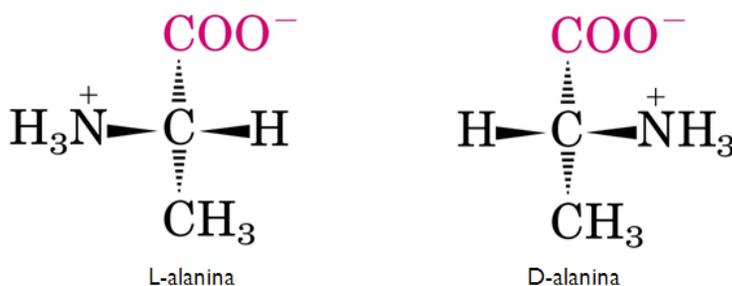



Figura 4 - Estrutura da (L)-alamina e (D)-alanina.
Fonte: NELSON, D. L.; COX, M.M. Princípios de Bioquímica de Lehninger, 5ª. Ed, 2011, pg.74.

PROPRIEDADES ÁCIDO-BASE DE AMINOÁCIDOS

Como todo aminoácido tem um grupo carboxila e um grupo amino, eles podem ser classificados de acordo com a estrutura da cadeia lateral em neutros, ácidos ou básicos. A lisina, arginina e histidina são aminoácidos básicos. O glutamato e o aspartato aminoácidos ácidos e os demais são aminoácidos neutros. Os aminoácidos existem em pH fisiológico (7,3), como íons dipolares, chamados de zwitterions, uma forma na qual o grupo carboxila está presente como um íon carboxilato, - CO_2-, e o grupo amino está presente como um íon amínio, - NH_3+. Já em solução aquosa, existe um equilíbrio entre o íon dipolar e as formas aniônica e catiônica dependendo do pH da solução (Figura 5).

$$R-\underset{^{+}NH_3}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \rightleftharpoons R-\underset{^{+}NH_3}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + H^+ \rightleftharpoons R-\underset{NH_2}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + H^+$$

pH = 0 — a zwitterion pH = 7 — pH = 11

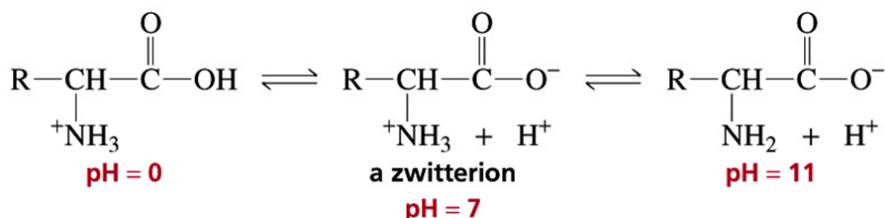



Figura 5 - Equilíbrio ácido-base dos aminoácidos.
Fonte: Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.379.

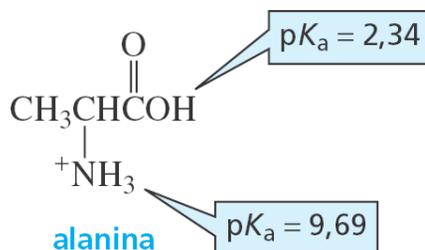
A forma predominante do aminoácido presente em solução vai depender do pH da solução e da natureza do aminoácido. Nas soluções fortementes ácidas todos os aminoácidos estão presentes como cátions, enquanto em soluções fortemente básicas eles estão presentes como ânions. Em um pH intermediário, chamado de ponto isoelétrico (pI), a concentração do íon dipolar está no seu máximo e as concentrações dos ânions e cátions são iguais, portanto se anulam, ou seja, o ponto isoelétrico de um aminoácido é o valor de pH em que ele não tem carga líquida, a carga do aminoácido é zero. Podemos ver como exemplo (Figura 6) a alanina, um aminoácido simples com um grupo carboxíla e um grupo amina, o pI será a média aritmética de seus dois valores de p*K*a. Isso ocorre porque em pH = 2,34 metade das moléculas está com o grupo carboxila carregado negativamente e metade tem o grupo carboxila não carregado; e em pH = 9,69, metade das moléculas tem um grupo amino carregado positivamente e metade tem um grupo amino não carregado. Quando o pH é maior que 2,34, o grupo carboxila com mais moléculas torna-se negativamente carregado. Quando o pH é menor que 9,69, o grupo amino com mais moléculas torna-se positivamente carregado. O ponto isoelétrico, é a média dos dois valores de pKa, e nesse ponto, o número de grupos negativamente carregados se iguala ao número de grupos positivamente carregados e o aminoácido tem carga zero.

$$pI = \frac{2{,}34 + 9{,}69}{2} = \frac{12{,}03}{2} = 6{,}02$$

Figura 6 -Cálculo do ponto isoelétrico da alanina.
Fonte: Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.381.

Para os aminoácidos com grupos ácidos ou básicos na cadeia lateral, o ponto isoelétrico é a média dos valores de pKa dos grupos semelhantes. Por exemplo, o pI da lisina é a média dos valores de pKa dos dois grupos que estão carregados positivamente em sua forma ácida e não estão carregados em sua forma básica. O pI do glutamato, por outro lado, é a média dos valores de pKa dos dois grupos que estão carregados negativamente em sua forma básica (Figura 7).

lisina: $H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_2CH_2CH(\overset{+}{N}H_3)COOH$ — $pK_a = 10{,}79$; $pK_a = 2{,}18$; $pK_a = 8{,}95$

$$pI = \frac{8{,}95 + 10{,}79}{2} = \frac{19{,}74}{2} = 9{,}87$$

ácido glutâmico: $HOOCCH_2CH_2CH(\overset{+}{N}H_3)COOH$ — $pK_a = 4{,}25$; $pK_a = 2{,}19$; $pK_a = 9{,}67$

$$pI = \frac{2{,}19 + 4{,}25}{2} = \frac{6{,}44}{2} = 3{,}22$$

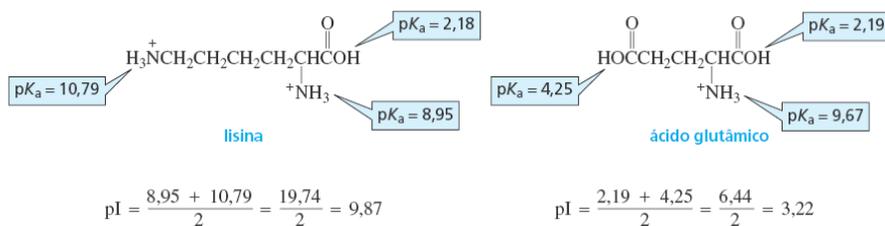



Figura 7 - Cálculo do ponto isoelétrico da lisina e do glutamato.
Fonte: Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.381.

Observe que um aminoácido nunca pode existir como uma substância não-carregada, a despeito do pH da solução. Para estar sem carga, um aminoácido teria de perder um próton de um grupo +NH3 com um pKa de aproximadamente 9, antes de perder um próton de um grupo COOH com um pKa de aproximadamente 2. O que é impossível: um ácido fraco não pode ser mais ácido que um ácido forte. A tabela 2 mostra os valores de pKa dos aminoácidos.

Tabela 2 – Valores de pKa de aminoácidos.

Aminoácido	pK_a α-COOH	pK_a α-NH_3^+	pK_a cadeia lateral
Alanina	2 ,34	9,69	—
Arginina	2,17	9,04	12,48
Asparagina	2,02	8,84	—
Ácido aspártico	2,09	9,82	3,86
Cisteína	1,92	10,46	8,35
Ácido glutâmico	2,19	9,67	4,25
Glutamina	2,17	9,13	—
Glicina	2,34	9,60	—
Histidina	1,82	9,17	6,04
Isoleucina	2,36	9,68	—
Leucina	2,36	9,60	—
Lisina	2,18	8,95	10,79
Metionina	2,28	9,21	—
Fenil-alanina	2,16	9,18	—
Prolina	1,99	10,60	—
Serina	2,21	9,15	—
Treonina	2,63	9,10	—
Triptofano	2,38	9,39	—
Tirosina	2,20	9,11	10,07
Valina	2,32	9,62	—

SÍNTESE DOS AMINOÁCIDOS

Um α-aminoácido pode ser preparado no laboratório usando como substrato um ácido α-halocarboxílico e amônia aquosa como nucleófilo através de uma reação de substituição nucleofílica. O ácido halocarboxílico é preparado a partir da reação de Hell-Velhard-Zelinsky que vocês viram na Química dos Compostos Orgânicos II (Figura 8).

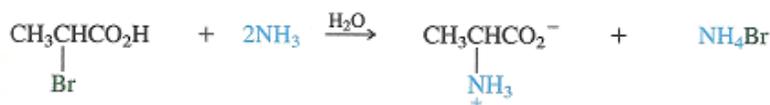
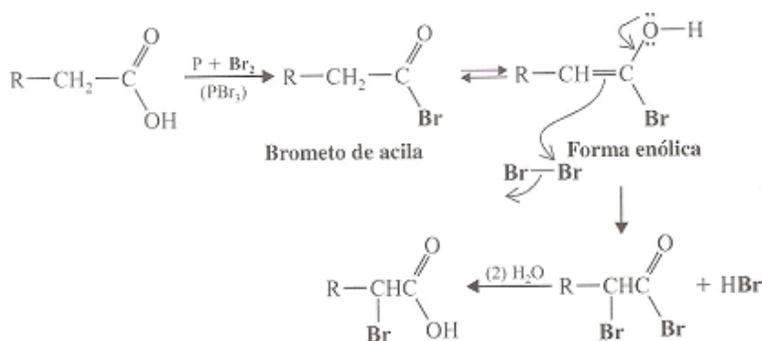



Figura 8 - Síntese de α-aminoácido.
Fonte: SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B. Química Orgânica, v.2, 7ª. Ed., 2002, pg.114/ CAREY, F. A. Química Orgânica, v.2, 7ª. Ed, 2011, pg.1145.

Outro método de preparar um α-aminoácido é através da síntese de Strecker, onde um aldeído é convertido a um α-aminoácido com um átomo de carbono a mais. A reação pode ser vista na figura 9.

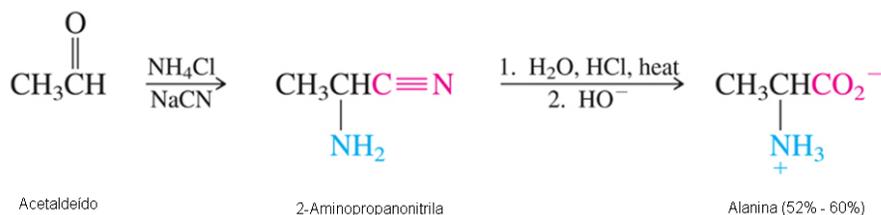



Figura 9 - Síntese de α-aminoácido pela reação de Strecker.
Fonte: CAREY, F. A. Química Orgânica, v.2, 7ª. Ed, 2011, pg.1146.

Um terceiro método para a preparação dos α-aminoácidos é a aminação redutiva de um α-cetoácido com amônia e um agente redutor. Podemos ver como exemplo (Figura 10) a síntese da alanina a partir do ácido pirúvico com amônia na presença do $NaBH_4$.

Ácido pirúvico — NH_3 / $NaBH_4$ → Imina intermediária → (*R,S*)-alanina

Figura 10 - Síntese da alanina pela aminação redutiva.
Fonte: Mc MURRY, Química Orgânica, v.2/Combo, 7ª. Ed., 2011, pg. 958.

REAÇÕES DOS AMINOÁCIDOS

Os aminoácidos têm um grupo amino e um grupo ácido carboxílico, portanto sofrem reações características desses grupos. Um aminoácido pode reagir com um álcool formando um éster, como por exemplo, a alanina pode reagir com etanol para formar o hidrocloreto do éster etílico da alanina conforme mostrado na figura 11. O mecanismo é o mesmo da esterificação de ácidos carboxílicos que vocês viram na Química dos Compostos Orgânicos II.

$$CH_3CH(\overset{+}{N}H_3)CO_2^- + CH_3CH_2OH \xrightarrow{HCl} CH_3CH(\overset{+}{N}H_3)COCH_2CH_3\ Cl^-$$

Alanina — Etanol — Hidrolcoreto do éster etílico da Alanina (sal) (90% - 95%)

Esterificação Catalisada por Ácido

O ácido carboxílico aceita um próton do catalisador ácido forte

O álcool ataca o grupo carbonila protonado para fornecer um intermediário tetraédrico

Um átomo de oxigênio perde e o outro ganha um próton

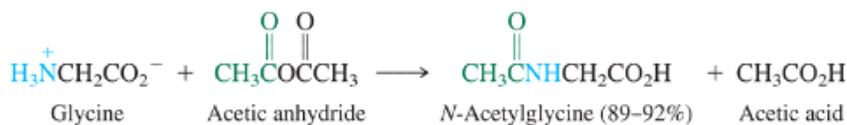
Perda de uma molécula de água resulta em um éster protonado

Transferência de um próton para uma base, que leva ao éster

Figura 11 - Formação do éster da alanina.
Fonte: CAREY, F. A. Química Orgânica, v.2, 7ª. Ed, 2011, pg.1148.

A outra reação dos aminoácidos é a acilação, um aminoácido reage com o anidrido acético para formar uma amida (Figura 12). Essa é uma reação típica do grupo amino. O mecanismo é o mesmo da reação do anidrido acético com amina e análogo ao da reação do anidrido acético com álcool que vocês estudaram na Química dos Compostos Orgânicos II.

$$H_3\overset{+}{N}CH_2CO_2^- + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}NHCH_2CO_2H + CH_3CO_2H$$

Glycine | Acetic anhydride | N-Acetylglycine (89–92%) | Acetic acid

mecanismo para a conversão de um anidrido de ácido em um éster (e em um ácido carboxílico)

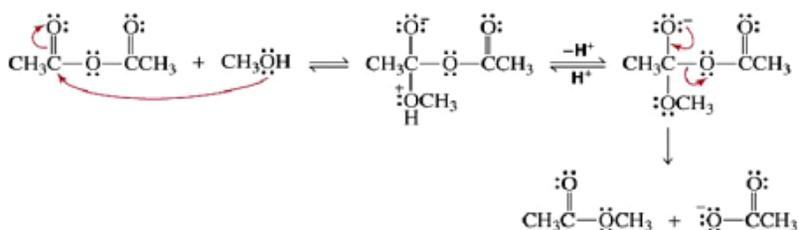



Figura 12 - Formação da N-Acetilglicina
Fonte: CAREY, F. A. Química Orgânica, v.2, 7ª. Ed, 2011, pg.1147./ BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.100.

SEPARAÇÃO DE AMINOÁCIDOS

Agora vamos aprender como separar os aminoácidos. Uma mistura de aminoácidos pode ser separada através de várias técnicas diferentes como: a eletroforese, a cromatografia em papel, a cromatografia em camada delgada e a cromatografia de troca iônica.

Eletroforese

A eletroforese é uma técnica de separação de uma mistura de moléculas que envolve a migração de partículas carregadas eletricamente em um determinado gel ou papel quando se aplica uma diferença de potencial. Uma mistura de aminoácidos é separada na eletroforese com base em seus valores de ponto isoéletrico (pI). Para fazer a separação algumas gotas de uma solução da mistura de aminoácidos são aplicadas em um papel de filtro ou em um gel (Figura 13). Quando o papel ou o gel é colocado entre dois eletrodos em uma solução tamponada e é aplicado um campo elétrico, o aminoácido com pI maior do que o pH da solução terá uma carga global positiva e migrará na direção do catodo (o eletrodo eletronegativo). Quanto maior for a diferença do pI do aminoácido do pH da solução, mais positivo estará o aminoácido e mais rápido ele migrará na direção do catodo.

Um aminoácido com pI menor do que o pI do pH da solução do tampão terá uma carga global negativa e migrará em direção ao anodo (o eletrodo positivo). Quando duas moléculas têm cargas iguais, a separação se dá por tamanho, pois a molécula maior se moverá mais lentamente.

Para fazer a detecção dos aminoácidos após sua separação, o papel de filtro é borrifado com ninhidrina e seco em forno quente. A maioria dos aminoácidos forma um produto de cor púrpura.

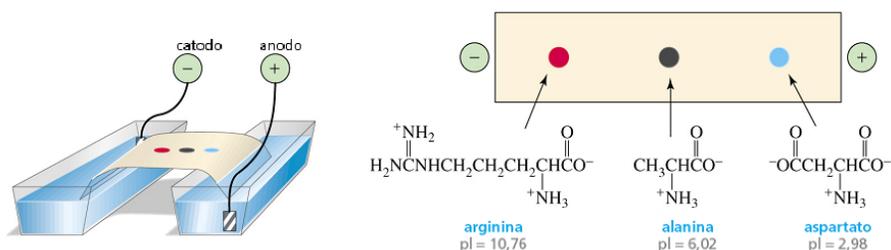



Figura 13 - Separação de uma mistura de aminoácidos por eletroforese.
Fonte: Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.382.

Comatografia em papel

A cromatografia em papel é uma técnica de separação bastante simples. A técnica de cromatografia em papel separa os aminoácidos com base em sua polaridade. Para fazer a separação algumas gotas da solução que contém a mistura de aminoácidos são aplicadas na parte inferior da tira de papel de filtro. O papel é colocado em uma cuba contendo o solvente (fase móvel), em geral uma mistura de água, ácido acético e butanol. O solvente sobe pelo papel por ação de capilaridade, arrastando os aminoácidos (Figura 14). Dependendo de suas polaridades, os aminoácidos têm diferentes afinidades pelas fases móvel (solvente) e estacionária (papel) e conseqüentemente se deslocarão pelo papel com diferentes velocidades. Quanto mais polar for o aminoácido, mais fortemente ele será adsorvido no papel, que é uma fase estacionária polar, e se deslocarão mais lentamente pelo papel. Ao contrário, os aminoácidos menos polares se deslocarão pelo papel mais rapidamente, pois têm uma afinidade maior pela fase móvel.

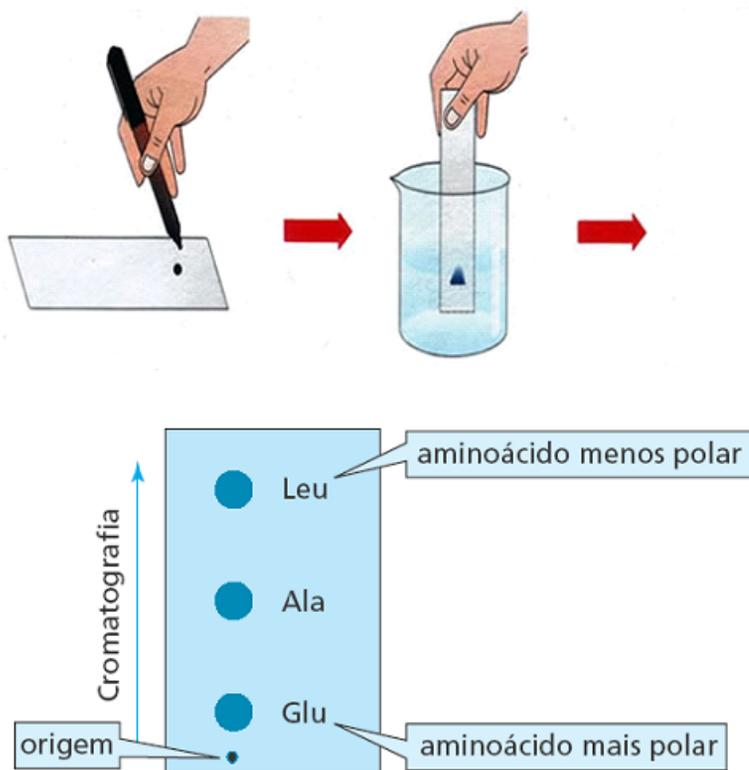



Figura 14 - Separação do glutamato, alanina e leucina por cromatografia em papel.
Fonte: http://mundoeducacao.uol.com.br/quimica/analise-cromatografica.htm/ BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.383.

Cromatografia em camada delgada

A cromatografia em camada delgada (CCD) difere da cromatografia em papel porque a fase estacionária é um sólido em vez de papel. O modo de separação da cromatografia em camada delgada é o mesmo da cromatografia em papel, separa os aminoácidos por polaridade. Na CCD usa-se uma placa de vidro como suporte para o sólido (fase estacionária). Para fazer a separação dos aminoácidos segue o mesmo procedimento da cromatografia em papel. O mecanismo de separação também é por polaridade dos aminoácidos, ou seja, por afinidade com as fases móvel (solvente) e a fase estacionária (sólido), os aminoácidos que tiverem maior afinidade pela fase estacionária ficarão retidos por mais tempo, enquanto os que tiverem maior afinidade pela fase móvel serão arrastados primeiro. A separação vai depender do material sólido e do solvente escolhido para a fase móvel.

Cromatografia de troca iônica

A cromatografia de troca iônica é uma técnica em que a separação baseia-se na interação eletrostática (força iônica) entre o soluto e a fase es-

tacionária. Essa técnica emprega uma coluna empacotada com uma resina carregada (fase estacionária). Essa resina pode ser carregada positivamente denominada de resina de troca aniônica ou carregada negativamente denominada de resina de troca catiônica. Uma resina muito empregada é a do copolímero de estireno e divinil-benzeno (Figura 15), com um grupo ácido sulfônico negativamente carregado em alguns dos anéis benzênicos. A fase móvel geralmente é um tampão. Podemos ver como exemplo, a mistura de lisina e glutamato: o glutamato tem uma cadeia lateral negativamente carregada e desceria pela coluna mais rádido. Por outro lado, a lisina tem uma cadeia lateral carregada positivamente e ficaria retida na coluna por mais tempo.

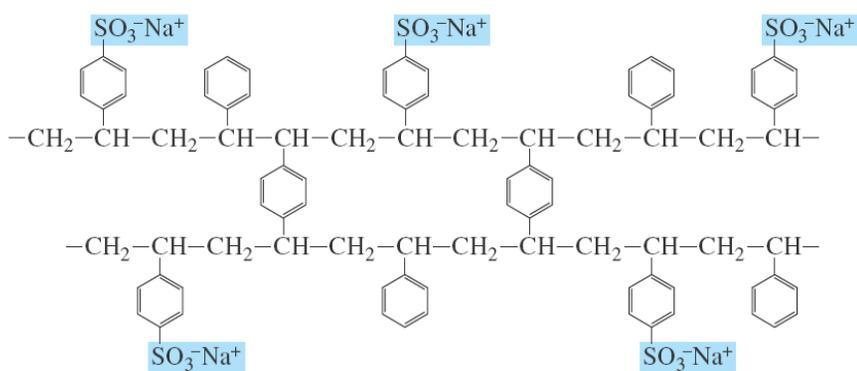



Figura 15 - Resina de troca catiônica.
Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.384.

CONCLUSÃO

Nesta aula aprendemos que os aminoácidos são ácidos α-aminocarboxílicos e vimos também que eles se ligam através de uma ligação amida para formar os peptídeos e as proteínas. As proteínas são as macromoléculas biológicas mais abundantes, ocorrendo em todas as partes das células. Encontramos aminoácidos nas proteínas de alguns alimentos, como carnes vermelhas, frango, peixes, ovos, queijos, proteínas da soja, feijão, lentilha, amêndoas, amendoim, castanha do Pará, aveia, granola e arroz. Observamos que um aminoácido nunca pode existir como uma substância não-carregada. Além disso, aprendemos que os aminoácidos sofrem reações características de ácidos carboxílicos e do grupo amino.

RESUMO

Nesta aula estudamos os aminoácidos, os quais são ácidos carboxílicos que possuem uma função anima. Os aminoácidos se unem atrevés da ligação peptídica para formar os peptídeos e as proteínas. Os aminoácidos são classificados de acordo com a localização do grupo amino na cadeia carbônica que contém a função ácido arboxílico em α, β, γ e assim por diante. Os aminoácidos podem ser divididos em essencias e os não essencias; os aminoácidos essencias são aqueles que os seres humanos não são capazes de sintetizar e os não essencias são os que sintetizamos. Todos os vinte aminoácidos construtores das proteínas são α-aminoácidos, e todos, exceto a glicina, possuem estereoquímica L.

Os aminoácidos podem ser classificados de acordo com a estrutura da cadeia lateral em neutros, ácidos ou básicos. Em solução neutra; os aminoácidos existem como zwitterions dipolares. O pH de uma solução aquosa na qual a concentração do zwitterion atinge o máximo é chamada de ponto isoelétrico (pI).

Os aminoácidos podem ser sintetizados em laboratório a partir das reações de um haloácido com amônia; reação de um aldeído com amônia e o íon cianeto (Síntese de Strecker).

Os aminoácidos sofrem reações características dos grupos funcionais que eles contém, assim o grupo ácido reage com álcool para formar um éster (esterificação) e o grupo amina reage com anidrido acético para formar uma amida.

Uma mistura de aminoácidos pode ser separada com base em seus pontos isoéletricos por eletroforese ou com base em suas polaridades por cromatografia em papel ou cromatografia em camada delgada ou ainda com base na força iônica através da cromatografia de troca iônica.

ATIVIDADES

1. Desenhe uma estrutura de Fischer para o enantiômero da L-isoleucina:

COMENTÁRIOS SOBRE AS ATIVIDADES

Como a D-isoleucina é o enantiômero da L-isoleucina, apenas olhe para a estrutura da L-isoleucina e reverta a configuração em cada centro de quiralidade conforme figura 16.

L-isoleucina: CO_2^- (topo); $H_3\overset{+}{N}$ — C — H; H_3C — C — H; CH_2CH_3 (base)

D-isoleucina: CO_2^- (topo); H — C — $\overset{+}{N}H_3$; H — C — CH_3; CH_2CH_3 (base)

L-isoleucina D-isoleucina

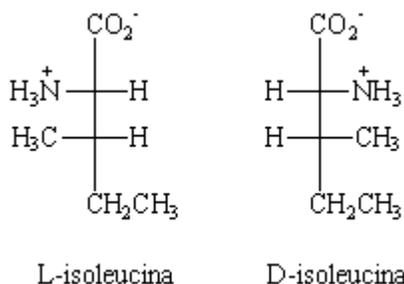



Figura 16 - Projeção de Fischer para a L-isoleucina e D-isoleucina.
Fonte: CAREY, F. A. Química Orgânica, v.2, 7ª. Ed, 2011, pg.1142.

ATIVIDADES

Desenhe a forma na qual o ácido aspártico existe predominantemente em pH fisiológico (7,3):

COMENTÁRIOS SOBRE AS ATIVIDADES

Olhando para a estrutura do ácido aspártico na tabela 1 verifica-se que ambos os grupos carboxílas estão em suas formas básicas, uma vez o pH é maior que seus valores de pKa conforme mostrado na tabela 2. Já o grupo amino protonado está na sua forma ácida, porque o pH é menor que seu pKa, logo o ácido aspártico existe no pH (7,3) como mostrado na figura 17.

$^{-}OC(=O)CH_2CH(\overset{+}{N}H_3)C(=O)O^{-}$

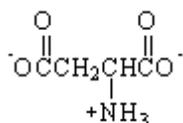
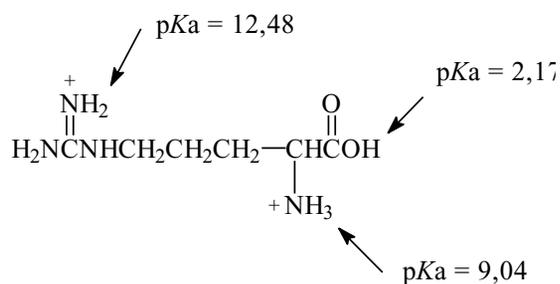



Figura 17 - Fórmula do ácido aspártico no pH (7,3).
Fonte: BRUICE, P. Y. Química Orgânica, v.2, 4ª. Ed., 2006, pg.380.

ATIVIDADES

1. Calcule o pI da arginina:

COMENTÁRIOS SOBRE AS ATIVIDADES

Primeiro pegue os valores de pKa na tabela 2. O pI da arginina é a média dos valores de pKa dos dois grupos que estão carregados positivamente na sua forma ácida, ou seja dos dois grupos semelhantes, conforme figura abaixo. Para calcular o pI some esses dois valores e tire a média.

ATIVIDADES

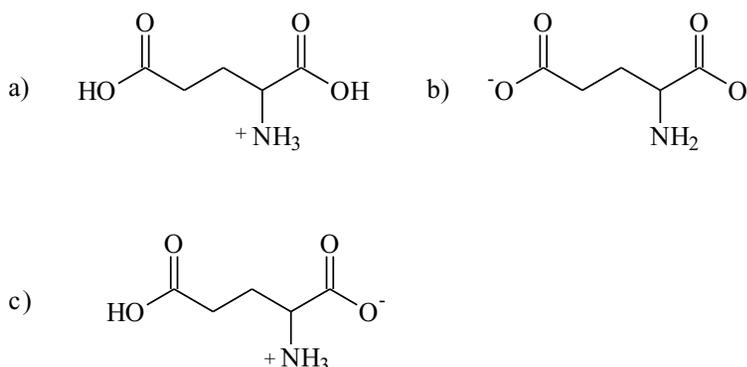
1. Qual forma do ácido glutâmico você esperaria ser predominante em: a) uma solução fortemente ácida, b) uma solução fortemente básica e c) no seu ponto isoelétrico (PI = 3,22).

COMENTÁRIOS SOBRE AS ATIVIDADES

a) Em uma solução muito ácida nenhum hidrogênio ainda foi doado, então o ácido encontra-se na sua forma mais ácida. b) Enquanto em uma solução básica todos os hidrogênios ácidos já foram doados. c) No ponto isoelétrico as cargas se anulam, então somente o hidrogênio mais ácido foi doado.

a) $HO-C(=O)-CH_2-CH_2-CH(^{+}NH_3)-C(=O)-OH$

b) $^{-}O-C(=O)-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-C(=O)-O^{-}$

c) $HO-C(=O)-CH_2-CH_2-CH(^{+}NH_3)-C(=O)-O^{-}$

AUTO-AVALIAÇÃO

1- Quantos dos 20 aminoácidos α mostrados na tabela 1 contêm anéis aromáticos? Quantos contêm enxofre? Quantos contêm álcoois?
2- Desenhe as projeções de Fischer da L-treonina e L-valina e de seus enantiômeros.
3- Quais aminoácidos listados na tabela 1 tem mais de um carbono assimétrido?
OBS: Carbono assimétrico é aquele ligado a quatro grupos diferentes.
4- Calcule o pI da asparagina e do ácido aspártico?
Os valores de pKa estão na tabela 2.
5- Desenhe a forma na qual a alanina e valina existem predominantemente em pH: 7,3; 0 e 11?
6- Uma mistura de três aminoácidos (glicina, isoleucina e ácido glutâmico) é separada por CCD utilizando sílica como fase estacionária. Explique a ordem de eluição de cada aminoácido. A sílica é uma fase estacionária polar. Lembre que o mecanismo de separação na CCD é igual na cromatografia em papel.

PRÓXIMA AULA

Na próxima aula estudaremos os peptídeos e as proteínas. Vamos ver como os aminoácidos se ligam para formar os peptídeos e as proteínas. Conheceremos as estruturas primárias, secundárias, terciárias e quaternárias das proteínas.

REFERÊNCIAS

BRUICE, P. Y. **Química Orgânica**, 4ª. Ed., v. 2, São Paulo, Pearson Prentice Hall, 2006.

CAREY, F. A. **Química Orgânica**, 7ª. Ed., v.2, Porto Alegre, Boockman, 2011.

Mc MURRY, J. **Química Orgânica**, 7ª. Ed., v.2, São Paulo, Cengage, 2011.

NELSON, D. L., COX, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**, 5ª. Ed., Porto Alegre, Artmed, 2011.

SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica**, 9ª. Ed., v.2, São Paulo, Gen/LTC, 2009.